

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-122906

(43)Date of publication of application : 08.05.2001

---

(51)Int.Cl.

C08C 1/04

C08C 1/14

---

(21)Application number : 11-307609

(71)Applicant : SUMITOMO RUBBER IND LTD

(22)Date of filing : 28.10.1999

(72)Inventor : HAMADA AKIHIKO  
ICHIKAWA NAOYA

---

(54) DEPROTEINIZED NATURAL RUBBER LATEX

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a deproteinized natural rubber latex, highly deproteinized, excellent in coagulating properties by a salt and mechanical stability.

SOLUTION: This deproteinized natural rubber latex has a nitrogen content reduced to  $\leq 0.1$  wt.% based on the solid component of the latex, and is characterized by the gelatinizing time regulated so as to be 5-25 min in the condition in which 1.5 pts.wt. of sodium fluorosilicate and 3 pts.wt. of zinc oxide is formulated with 100 pts.wt. of the solid component of the rubber in the latex. The latex is obtained, for example, by formulating a proteolytic enzyme and a 14-22C fatty acid salt-based anionic surfactant with the natural rubber latex to carry out the deproteinizing treatment thereof.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3568155

[Date of registration] 25.06.2004

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-122906

(P2001-122906A)

(43) 公開日 平成13年5月8日 (2001.5.8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 8 C 1/04		C 0 8 C 1/04	
1/14		1/14	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平11-307609	(71) 出願人	000183233 住友ゴム工業株式会社 兵庫県神戸市中央区臨浜町3丁目6番9号
(22) 出願日	平成11年10月28日 (1999. 10. 28)	(72) 発明者	浜田 明彦 兵庫県加古川市平岡町山之上684-33
		(72) 発明者	市川 直哉 兵庫県姫路市西新在家2丁目4-37
		(74) 代理人	100075155 弁理士 亀井 弘勝 (外2名)

(54) 【発明の名称】 脱蛋白天然ゴムラテックス

(57) 【要約】

【課題】 高度に脱蛋白され、かつ塩凝固性および機械的安定性に優れた脱蛋白天然ゴムラテックスを提供する。

【解決手段】 本発明の脱蛋白天然ゴムラテックスは、ラテックス中の蛋白質が、ゴム固形分に対する窒素含有率で0.1重量%以下まで除去されており、かつ当該ラテックスのゴム固形分100重量部に対してケイフ化ソーダ1.5重量部と亜鉛華3重量部とを配合した条件でのゲル化時間が5~25分であることを特徴とするものであって、例えば天然ゴムラテックスに蛋白分解酵素と、炭素数が14~22の脂肪酸塩系アニオン界面活性剤とを配合して、脱蛋白処理を施すことによって得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ラテックス中の蛋白質がゴム固形分に対する窒素含有率で0.1重量%以下まで除去されており、かつ当該ラテックスのゴム固形分100重量部に対してケイフ化ソーダ1.5重量部と亜鉛華3重量部とを配合した条件でのゲル化時間が5〜25分であることを特徴とする脱蛋白天然ゴムラテックス。

【請求項2】天然ゴムラテックスに蛋白分解酵素と、炭素数が14〜22の脂肪酸塩系アニオン界面活性剤とを配合して、脱蛋白処理を施したものである請求項1記載の脱蛋白天然ゴムラテックス。

【請求項3】ラテックス中の全アルカリ分がアンモニア換算値で0.2〜0.4重量%である請求項1記載の脱蛋白天然ゴムラテックス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、塩凝固性が良好で、かつ機械的安定性に優れた、高度に脱蛋白された脱蛋白天然ゴムラテックスに関する。

## 【0002】

【従来の技術】天然ゴムは伸びが大きい、弾性が高い、皮膜の強さが良好である等の特徴を有しており、自動車用タイヤ、ベルト、粘着剤等の工業用品から、手袋等の家庭用品、カテーテル等の医療用具、授乳用具、避妊具等に至る幅広い分野で利用されている。また、天然ゴムラテックス製のフォームラバーも、マットレス、枕、敷布団、椅子用クッション等の家庭用品から、座席用クッション等の車両用品、あるいは絨毯の裏打ち、ドアのパッキング等の幅広い分野で用いられている。

【0003】これらの天然ゴム製品は、天然ゴムラテックス中から凝固により取り出したゴム分に対して素練り、各種配合剤の配合、成形、加硫等の操作を施したり、天然ゴムラテックスに各種配合剤を加え、これを塗布または浸漬した後、乾燥、加硫等の操作を施したりすることで製造されたり、あるいはフォームラバーの場合には、天然ゴムラテックスに各種配合剤を加えて起泡させ、さらにラテックスの凝固（ゲル化）と成形、加硫、乾燥等の各工程を経ることによって製造されるものであって、いずれも天然ゴムラテックスに含まれる蛋白質等の非ゴム成分を含有している。

【0004】しかし、前記蛋白質は、その種類や含有量がラテックスの産地や産出時期等によって異なることから、天然ゴムの品質や加硫特性等にばらつきを生じさせる原因となったり、天然ゴムのクリープ特性、耐老化性等の機械特性、絶縁性等の電気特性を低下させる原因となる。さらに近年、天然ゴムからなる手術用手袋、各種カテーテル、麻酔用マスク等の医療用具を使用した場合に、天然ゴム中の蛋白質が原因とみられる呼吸困難やアナフィラキシー様症状（血管性浮腫、じんましん、虚脱、チアノーゼ等）が生じるという事例が報告されてい

る。

【0005】従って、近年、天然ゴムラテックスに含まれる蛋白質を高度に除去することが求められており、特開平6-56902号〜同56906号公報には、天然ゴムラテックス中の蛋白質を分解し、除去した脱蛋白天然ゴム（ラテックス）を製造する方法が提案されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】天然ゴムラテックス中の蛋白質は一般にゴム粒子に吸着され、天然ゴムラテックスに配合されるアンモニア等によって強い負電荷を帯びていることから、ラテックス中でのゴム粒子の安定化に寄与していると考えられる。従って、かかる蛋白質を高度に除去した脱蛋白天然ゴムラテックスは不安定となり、それゆえ、従来の脱蛋白天然ゴムラテックスでは種々の界面活性剤を配合することで、強い攪拌や摩擦等の機械的刺激に対して凝固することがなく、安定して存在し得る程度の安定性が付与されていた。

【0007】しかしながら、界面活性剤の配合によりラテックスの安定性が極めて高いものとなり、例えば天然ゴム製のフォームラバーや、導尿カテーテル等の比較的厚手の製品を塩凝固法で成形する場合には、ラテックスの凝固が極めて進行しにくくなったり、全く起こらなくなってしまう問題があった。そこで、蛋白質が高度に除去され、蛋白質に起因するアレルギーの発生するおそれが十分に抑制されているだけでなく、適度な塩凝固性と優れた機械的安定度とを併せ持つ天然ゴムラテックスが望まれている。

【0008】本発明の目的は、高度に脱蛋白され、かつ塩凝固性および機械的安定性に優れた脱蛋白天然ゴムラテックスを提供することである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段および発明の効果】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、蛋白分解酵素と脂肪酸塩系のアニオン界面活性剤とを用いて脱蛋白処理を施すことにより、窒素含有率が所定量以下となるように調整し、かつケイフ化ソーダと亜鉛華とを所定量配合したときのゲル化時間が一定の範囲内となるように調整したときは、高度に脱蛋白がなされていることに加えて、良好な塩凝固性と機械的安定性とを併せ持ったラテックスを得ることができるという新たな事実を見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明に係る脱蛋白天然ゴムラテックスは、ラテックス中の蛋白質がゴム固形分に対する窒素含有率で0.1重量%以下まで除去されており、かつ当該ラテックスのゴム固形分100重量部に対してケイフ化ソーダ1.5重量部と亜鉛華3重量部とを配合した条件でのゲル化時間が5〜25分であることを特徴とする。上記本発明の脱蛋白天然ゴムラテックスによれば、即時性アレルギーの原因となる蛋白質を一定の程

度にまで除去することにより、高い安全性を保つことができ、さらに塩凝固法によってラテックスから天然ゴム製品を直接成形する場合において、優れた凝固性と成形工程中の安定性とを両立させることができる。

【0011】上記本発明の脱蛋白天然ゴムラテックスは、例えば、天然ゴムラテックスに蛋白分解酵素と、炭素数が14～22の脂肪酸塩系アニオン界面活性剤とを配合して、脱蛋白処理を施したものである。また、上記本発明の脱蛋白天然ゴムラテックスは、ラテックス中の全アルカリ分がアンモニア換算値で0.2～0.4重量%であることを特徴とする。なお、本発明において「ゲル化時間」とは、天然ゴムラテックス中のゴム固形分100重量部に対して、ケイフッ化ソーダ1.5重量部および亜鉛華3重量部を配合し、配合直後から、ラテックスがゲル化して流動性を失うまでの時間を測定したものである。

【0012】また、窒素含有率は(N%)ケルダール(Kjeldahl)法により求めた値であって、ゴム固形分またはラテックス中に残存する蛋白質の量を示す指標である。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の脱蛋白天然ゴムラテックスは、天然ゴムラテックスから、非ゴム分としての蛋白質を洗浄、除去したものであって、前述のように、(i)ラテックス中の蛋白質が、ゴム固形分に対する窒素含有率で0.1重量%以下にまで除去されており、かつ(ii)当該ラテックスのゴム固形分100重量部に対してケイフッ化ソーダ1.5重量部と亜鉛華3重量部とを配合した条件でのゲル化時間が5～25分であることを特徴とする。

【0014】上記(i)に記載の窒素含有量(N%)は、脱蛋白処理によって達成される脱蛋白の程度を示すものであって、この値がゴム固形分に対して0.1重量%を超えるときは、蛋白質に起因するアレルギーの発生するおそれを除去することができず、蛋白質の腐敗等によってラテックスの安定性が低下するという問題もある。本発明の脱蛋白天然ゴムラテックスでは、上記(i)に示すように、ゴム固形分に対する窒素含有率で0.1重量%以下にまで高度に除去されていることから、蛋白質に起因する即時型アレルギーの発生するおそれが十分に抑制されて、人体に対する安全性が高いものになるとともに、ラテックスの安定性も高いものとなっている。

【0015】上記窒素含有量(N%)は、上記範囲の中でも特に0.05重量%以下であるのが好ましく、0.02重量%以下であるのがより好ましい。なお、脱蛋白処理が施された天然ゴムラテックスであっても、そのゴム中には、低分子量のゴム成分の分子間結合に介在する短鎖のペプチド分子が除去されずに残存する。この短鎖のペプチド分子はアレルギーの原因となるものではないものの、これに起因して不可避免的に0.02%程度の窒

素含有量は残存してしまう。従って、窒素含有率が0.02%以下にまで除去されていれば、完全に蛋白質が除去されたと判断することができる。

【0016】一方、上記(ii)に記載のゲル化時間とは、ラテックスのゴム固形分100重量部に対してケイフッ化ソーダ1.5重量部および亜鉛華3重量部を配合した場合に、配合直後から、ゲル化によってラテックスが流動性を失ってしまうまでの時間であって、この時間が5～25分の範囲にあれば、ラテックスの塩凝固製品の製造上必要とされる凝固性が確保される。さらに、ゲル化時間が上記範囲に調整されることにより、ラテックスの安定性をも高める効果を得られる。

【0017】従って、本発明のラテックスによれば、窒素含有量(N%)が上記範囲を満足することによってラテックスの安定性の低下が防止されるだけでなく、ゲル化時間を上記範囲に調整することとの相乗効果によってラテックスの安定性をさらに高めることができ、ラテックスからの塩による凝固製品の製造に際して、十分な安定性と凝固性とを同時に満足させることができる。前述のゲル化時間が上記範囲を下回ると、凝固に至るまでの時間が速くなりすぎるために、型にあらかじめ凝固剤を付着させてラテックスにディップして皮膜を形成させるディッピング法では、エアーを抱き込んでしまい、ピンホールが発生し易くなったり、膜厚が均一な皮膜を形成できなくなる。また、フォームラバーを製造する際のように、ラテックスを泡立てて緩凝固剤を配合し、成形型に充填した上で凝固させる方法では、十分な工程時間が得られないために、型に充填する前にラテックスが凝固してしまう。さらに、ゲル化時間が上記範囲を下回るときには、ラテックスが極めて短時間で不安定になって、凝固物を生じ易くなるという問題も生じる。

【0018】一方、ゲル化時間が上記範囲を超えるとときは、凝固の進行が遅すぎるかあるいは凝固が進行しなくなってしまうために、ディッピング法では皮膜厚みが薄くなり、かつゲル強度が弱くなる。また、緩凝固剤を配合して成形する方法では、生成させた泡を維持することができず、凝固させるまでに潰れてしまうために、所望の微細なスポンジ構造を得ることができないか、あるいは製品そのものを成形することができなくなる。

【0019】上記ゲル化時間は、上記範囲の中でも特に10～20分であるのが好ましく、12～18分であるのがより好ましい。本発明の脱蛋白天然ゴムラテックスにおいて、ゴム固形分の含有割合は特に限定されるものではないが、通常55～65重量%の範囲で設定される。また、本発明の脱蛋白天然ゴムラテックスを塩凝固製品用に用いる場合には、pHがアルカリ領域で保存されていることが望ましい。この場合におけるpHの好ましい範囲は9～12、より好ましくは10.3～10.8である。

【0020】〔脱蛋白天然ゴムラテックスの製造方法〕

本発明の脱蛋白天然ゴムラテックスは、例えば次のようにして製造される。まず、フィールドラテックスまたはハイアンモニアラテックスに、蛋白分解酵素と、炭素数が14～22の脂肪酸塩系アニオン界面活性剤とを配合して、これを20～60℃、好ましくは室温付近で2時間～1週間程度放置し、熟成させることにより、蛋白質の分解処理を行う。次いで、ラテックスを適宜希釈し、ラテックスのゴム粒子を分離、回収すべく、遠心分離を行う。

【0021】上記脱蛋白天然ゴムラテックスの製造方法において、蛋白分解酵素の配合量はラテックスのゴム固形分100重量部に対して0.0001～20重量部程度となるように、炭素数が14～22の脂肪酸塩系アニオン界面活性剤の配合量はラテックスのゴム固形分100重量部に対して0.1～20重量部程度となるように調整するのが好ましい。上記脱蛋白天然ゴムラテックスの製造方法において、蛋白質分解処理後の濃縮は、遠心分離に代えて限外濾過を用いる方法であってもよい。

【0022】また、蛋白質の分解は、蛋白分解酵素を用いる方法に代えて、以下の方法を採用することができる。まず、天然ゴムラテックスに、20～30%のKOHまたはNaOH水溶液を9：1の体積比で混合し、さらに炭素数が14～22の脂肪酸塩系アニオン界面活性剤を配合し、これを室温付近で2～10日間熟成させる。次いで、希釈し、遠心分離等の濃縮処理によって精製する。

#### 【0023】〔原材料等〕

(天然ゴムラテックス) 本発明の脱蛋白天然ゴムラテックスを製造するのに用いられる天然ゴムラテックスは、ゴム樹液として得られるフィールドラテックスまたはアンモニア保存濃縮ラテックスのいずれであってもよい。  
(蛋白分解酵素) 天然ゴムラテックスの脱蛋白処理に用いられる脱蛋白酵素には、従来公知の種々の酵素を用いることができ、中でもアルカリプロテアーゼ等が好適に用いられる。プロテアーゼの由来としては、細菌由来のもの、糸状菌由来のもの、酵母由来のものが挙げられるが、特に細菌由来のものが好ましい。さらに、界面活性剤に対する耐性をも兼ね備えた「花王プロテアーゼKAP〔花王(株)製〕」を用いるのが、より一層好ましい。

【0024】(蛋白分解酵素の配合量) 天然ゴムラテックスに脱蛋白処理を施す際の蛋白分解酵素の配合量は、蛋白分解酵素の活性によって決定されるものであるが、通常、ラテックス中のゴム分100重量部に対して、0.0001～20重量部、好ましくは0.001～10重量部の範囲に設定される。蛋白分解酵素の配合量が上記範囲を下回ると、脱蛋白の効果が不十分になり、蛋白質に起因する即時型アレルギーの発生するおそれを十分に除去できなくなるおそれがある。

【0025】逆に、蛋白分解酵素を、上記範囲を超えて

配合しても、期待される効果を発揮することができなかったり、コストに見合った効果を得ることができなくなるおそれがある。

(脂肪酸塩系アニオン界面活性剤) 本発明の脱蛋白天然ゴムラテックスを製造するのに用いられる界面活性剤には、炭素数が14～22である脂肪酸塩系のアニオン界面活性剤が挙げられる。

【0026】上記アニオン界面活性の脂肪酸塩を構成する脂肪酸は、飽和脂肪酸または不飽和脂肪酸のいずれであってもよく、また、直鎖状、分岐状またはゲルベ状のものいずれであってもよい。さらに、脂肪酸の種類は1種に限定されず、2種以上の脂肪酸を混合したものであってもよい。脂肪酸の炭素数は前述のように14～22であって、具体的には、ミリスチン酸(C=14)、パルミチン酸(C=16)、ステアリン酸(C=18)、アラキン酸(C=20)、ペヘン酸(C=22)等が、不飽和脂肪酸の具体例としてはオレイン酸(C=18)、エライジン酸(C=18)、リシノール酸(C=18)、リノール酸(C=18)、リノレン酸(C=18)、アラキドン酸(C=20)、セトレイン酸(C=22)、エルカ酸(C=22)、ブラシジン酸(C=22)等が挙げられる。

【0027】これらの脂肪酸塩のうちで、オレイン酸塩およびリシノール酸塩を用いるのが特に好ましい。これは、オレイン酸塩またはリシノール酸塩はフォームラバーの起泡剤としても作用するため、起泡剤の使用量を減少させることができるからである。なお、上記炭素数が14～22の脂肪酸塩系アニオン界面活性剤に加えて、さらに炭素数が13以下の脂肪酸塩系アニオン界面活性剤を併用してもよい。特に、炭素数が12のラウリン酸塩はラテックスの安定性を向上させる効果が特に優れているため、炭素数が14～22のものと併用することで、ラテックスの機械的安定性とゲル化性とのバランスをより一層向上させることができる。

【0028】(脂肪酸塩系アニオン界面活性剤の配合量) 天然ゴムラテックスに添加される、炭素数が14～22の脂肪酸塩系アニオン界面活性剤の配合量は、ラテックス中のゴム固形分100重量部に対して、0.1～20重量部、好ましくは5～10重量部である。炭素数が14～22の脂肪酸塩系アニオン界面活性剤の配合量が上記範囲を下回るときは、ラテックスの機械的安定性が得られず、例えば注型によりゴム製品を製造する場合には型に注入する前にラテックスのゲル化が進行してしまうおそれがある。また、炭素数が14～22の脂肪酸塩系アニオン界面活性剤以外の界面活性剤を用いた場合には、例えばラテックスが極めて安定になりすぎてしまう結果、ゲル化時間が長くなりすぎるという問題が生じるおそれが生じる。

【0029】逆に、炭素数が14～22の脂肪酸塩系アニオン界面活性剤を、上記範囲を超えて配合したとして

も、期待される効果を発揮することができなかつたり、コストに見合った効果を得ることができなくなるおそれがある。

〔その他の添加剤〕本発明の脱蛋白天然ゴムラテックスには、脱蛋白処理を施した後において、加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤、加硫遅延剤、充填剤、可塑剤、軟化剤、補強剤等の、従来公知の種々の添加剤を配合することができる。

【0030】また、脱蛋白処理を施した後のラテックスには、さらにアンモニア等を配合して、ラテックスの全アルカリ分を適宜調整することができる。特に、ラテックス中の全アルカリ分がアンモニア換算値で0.2～0.4重量%となるように調整することによって、ゲル化時間の調整をさらに容易にすることができる。

〔本発明の脱蛋白天然ゴムラテックスの用途〕本発明の脱蛋白天然ゴムラテックスは、例えば手袋、避妊具、医療用具、ゴム糸等の分野に用いることができるだけでなく、比較的厚手のゴム製品の原材料として、すなわち、フォームラバーやカテーテル等の原材料として使用することができる。

【0031】

〔実施例〕次に、実施例および比較例を挙げて本発明を説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

〔使用した成分〕実施例および比較例で使用した各種成分は次のとおりである。

(天然ゴムラテックス) 天然ゴムラテックスには、  
・H&C社製のハイアンモニア天然ゴムラテックス〔商品名「Soc tex」、ゴム固形分濃度60重量%〕  
(以下、「HAラテックス」という。)、または  
・マレーシアFelda社製の天然ゴムフィールドラテックス〔ゴム固形分濃度30重量%〕(以下、「フィールドラテックス」という。)  
のいずれかを用いた。

【0032】(蛋白分解酵素) 蛋白分解酵素には、界面活性剤に対する耐性を有する、花王(株)製のアルカリプロテアーゼ〔商品名「花王プロテアーゼKAP」〕を用いた。

(脂肪酸塩系アニオン界面活性剤) 脂肪酸塩系アニオン界面活性剤には、

・オレイン酸カリウム水溶液〔脂肪酸の炭素数18、有効成分21%、花王(株)製の商品名「FR-14」〕  
・ヒマシ油(主成分: リシノール酸)カリウム水溶液〔主成分の脂肪酸の炭素数18、有効成分33%、花王(株)製の商品名「FR-25」〕、または  
・ラウリン酸アンモニウム水溶液(脂肪酸の炭素数12、有効成分20%)  
のいずれか、もしくはこれらの2種以上の混合物を用いた。

【0033】なお、上記ラウリン酸アンモニウム水溶液

は、ラウリン酸18.4重量%、28%-アンモニア水8.4重量%およびイオン交換水73.2重量%を混合して調製したものである。

(その他の界面活性剤) 比較例1～7において、界面活性剤としては、

・硫酸エステル系アニオン界面活性剤であるポリオキシエチレン(2)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム〔有効成分70%、花王(株)製の商品名「エマルE70C」〕をイオン交換水で希釈して、最終的に有効成分を10%に調整した水溶液、

・ノニオン界面活性剤であるポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル〔有効成分100%、HLB15.5、花王(株)製の商品名「エマルゲン920」〕をイオン交換水で希釈して、最終的に有効成分を10%に調製した水溶液、または

・硫酸エステル系アニオン界面活性剤であるポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミン〔有効成分40%、花王(株)製の商品名「エマル20T」〕

のいずれかを用いた。

【0034】〔脱蛋白天然ゴムラテックスの製造〕  
実施例1

HAラテックス166.7重量部(ゴム固形分100重量部)に対して、蛋白分解酵素0.07重量部と、FR-14(炭素数が18である脂肪酸塩系アニオン界面活性剤)9.5重量部(有効成分2.0重量部)とを配合し、さらにイオン交換水を加えて全量を333.3重量部となるように調整した。

【0035】こうして調整されたラテックスを30℃で24時間放置し、熟成させることによって、蛋白質の分解処理を行った。次いで、蛋白質の分解処理が施されたラテックス333.3重量部にイオン交換水を加え、全量を1000.0重量部に(ゴム固形分濃度を10重量%)に調整した後、これを小型のディスク式連続遠心分離機に投入して、約10000rpm(重力加速度約9000G)で10～30分間遠心分離処理を行った。

【0036】遠心分離処理後、得られたクリーム分を回収してイオン交換水で希釈するとともに、アンモニアを添加することによって、ゴム固形分濃度が60.0重量%、全アルカリ分濃度が0.3重量%(アンモニア換算値)である脱蛋白天然ゴムラテックスを得た。

実施例2および3

前出の「FR-14」とともに、炭素数が12である脂肪酸塩系アニオン界面活性剤(ラウリン酸アンモニウム)を、その配合量が表1に示す割合となるように併用したほかは実施例1と同様にして、ゴム固形分濃度が60.0重量%、全アルカリ分濃度が0.3重量%(アンモニア換算値)である脱蛋白天然ゴムラテックスを得た。

【0037】実施例4

脂肪酸塩系アニオン界面活性剤として、前出の「FR-14」に代えて、主成分の脂肪酸の炭素数が18である「FR-25」を用いたほかは実施例1と同様にして、ゴム固形分濃度が60.0重量%、全アルカリ分濃度が0.3重量%（アンモニア換算値）である脱蛋白天然ゴムラテックスを得た。

実施例5および6

前出の「FR-25」とともに、炭素数が12である脂肪酸塩系アニオン界面活性剤（ラウリン酸アンモニウム）を、その配合量が表1に示す割合となるように併用したほかは実施例1と同様にして、ゴム固形分濃度が60.0重量%、全アルカリ分濃度が0.3重量%（アンモニア換算値）である脱蛋白天然ゴムラテックスを得た。

#### 【0038】実施例7

クリーム分回収後のアンモニアの添加時に、全アルカリ分濃度が0.1重量%となるように調整したほかは、実施例1と同様にしてゴム固形分濃度が60.0重量%の脱蛋白天然ゴムラテックスを得た。

実施例8

クリーム分回収後のアンモニアの添加時に、全アルカリ分濃度が0.5重量%となるように調整したほかは、実施例1と同様にしてゴム固形分濃度が60.0重量%の脱蛋白天然ゴムラテックスを得た。

#### 【0039】実施例9

天然ゴムラテックス333.3重量部（ゴム固形分100重量部）に対して、蛋白分解酵素0.07重量部と、前出の「FR-25」9.5重量部（有効成分2.0重量部）と、ラウリン酸アンモニウム2.5重量部（有効成分2.0重量部）とを配合した。こうして調整されたラテックス30℃で24時間放置し、熱成させることに\*

\*よって、蛋白質の分解処理を行った。

【0040】次いで、蛋白質の分解処理が施されたラテックス345.4重量部にイオン交換水を加え、全量を1000.0重量部に（ゴム固形分濃度を10重量%に）調整した後、実施例1と同様にして遠心分離処理を行った。遠心分離処理後、実施例1と同様にして、クリーム分の希釈とアンモニアの添加とを行い、ゴム固形分濃度が60.0重量%、全アルカリ分濃度が0.3重量%（アンモニア換算値）である脱蛋白天然ゴムラテックスを得た。

#### 【0041】実施例10

ラウリン酸アンモニウムの配合量を5.0重量部（有効成分1.0重量部）としたほかは、実施例7と同様にして、ゴム固形分濃度が60.0重量%、全アルカリ分濃度が0.3重量%（アンモニア換算値）である脱蛋白天然ゴムラテックスを得た。

実施例11

実施例7と同様にして蛋白質の分解処理を施したラテックス345.4重量部にイオン交換水を加え、全量が500重量部となるように（ゴム固形分濃度が20%となるように）希釈した後、実施例1と同様にして、遠心分離処理、クリーム分の希釈およびアンモニアの添加を行い、ゴム固形分濃度が60.0重量%、全アルカリ分濃度が0.3重量%（アンモニア換算値）である脱蛋白天然ゴムラテックスを得た。

【0042】上記実施例1～11について、ラテックスのゴム固形分100重量部に対する各種界面活性剤の配合量と、遠心分離処理時におけるラテックスのゴム固形分濃度とを表1および2に示す。

#### 【0043】

【表1】

実施例 No.	1	2	3	4	5	6
〔脱蛋白処理時〕						
ラテックスの種類 <sup>*1</sup>	HA	HA	HA	HA	HA	HA
蛋白分解酵素の配合量 <sup>*2</sup>	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
界面活性剤の配合量 <sup>*3</sup>						
FR-14	2.0	2.0	2.0	3.0	—	—
FR-25	—	—	—	—	2.0	2.0
ラウリン酸アンモニウム	—	0.5	1.0	—	0.5	1.0
〔遠心分離処理時〕						
ゴム固形分濃度	10 %	10 %	10 %	10 %	10 %	10 %
〔クリーム分の調整後〕						
全固形分 (%)	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
全アルカリ分 (%)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

\*1: HA は HA ラテックスを示し、F はフィールドラテックスを示す。

\*2: ラテックス中のゴム固形分 100 重量部に対する配合量（重量部）である。

\*3: 界面活性剤中の有効成分についての配合量であって、ラテックス中のゴム固形分 100 重量部に対する配合量（重量部）である。

【0044】

※ ※【表2】



1 1	1 2				
実施例 No.	7	8	9	10	11
〔脱蛋白処理時〕					
ラテックスの種類 <sup>*1</sup>	HA	HA	F	F	F
蛋白分解酵素の配合量 <sup>*2</sup>	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
界面活性剤の配合量 <sup>*3</sup>					
FR-14	2.0	2.0	—	—	—
FR-25	—	—	2.0	2.0	2.0
ラウリン酸アンモニウム	—	—	0.5	1.0	0.5
〔遠心分離処理時〕					
ゴム固形分濃度	10 %	10 %	10 %	10 %	20 %
〔クリーム分の調整後〕					
全固形分 (%)	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
全アルカリ分 (%)	0.1	0.5	0.3	0.3	0.3

\*1: HA は HA ラテックスを示し、F はフィールドラテックスを示す。

\*2: ラテックス中のゴム固形分 100 重量部に対する配合量 (重量部) である。

\*3: 界面活性剤中の有効成分についての配合量であって、ラテックス中のゴム固形分 100 重量部に対する配合量 (重量部) である。

#### 【0045】比較例1

界面活性剤を配合しなかったほかは実施例1と同様にし、蛋白質の分解処理と遠心分離処理とを行った。さらに、遠心分離処理後、実施例1と同様に、クリーム分の希釈とアンモニアの添加とを行い、ゴム固形分濃度が60.0重量%、全アルカリ分濃度が0.3重量% (アンモニア換算値) である脱蛋白天然ゴムラテックスを得た。

#### 【0046】比較例2

実施例1で使ったのと同じHAラテックスについて、蛋白質の分解処理を経ずに、すなわち蛋白分解酵素や界面活性剤を添加せず、かつ熟成操作を施さずに、そのまま遠心分離処理に供した。遠心分離処理は、ラテックスのゴム固形分濃度が30重量%となるように希釈してから、実施例1と同様に小型のディスク式連続遠心分離機にて、約10000rpmで30分間行った。

【0047】遠心分離処理後、得られたクリーム分を回収してイオン交換水で希釈するとともに、アンモニアを添加することによって、ゴム固形分濃度が60.0重量%、全アルカリ分濃度が0.3重量% (アンモニア換算値) である脱蛋白天然ゴムラテックスを得た。

#### 比較例3

HAラテックスに代えてフィールドラテックスを用いたほかは比較例1と同様に、蛋白質の分解処理と遠心分離処理とを行った。

【0048】さらに、遠心分離処理後、実施例1と同様に、クリーム分の希釈とアンモニアの添加とを行い、ゴム固形分濃度が60.0重量%、全アルカリ分濃度\*

\*度が0.3重量% (アンモニア換算値) である脱蛋白天然ゴムラテックスを得た。

#### 比較例4～7

20 脂肪酸塩系アニオン界面活性剤 (前記FR-14、FR-25またはラウリン酸アンモニウム) に代えて、前記エマルE-70C、エマルゲン920またはエマル20Tを表3に示す配合量で配合したほかは実施例1と同様に、蛋白質の分解処理と遠心分離処理とを行った。さらに、遠心分離処理後、実施例1と同様に、クリーム分の希釈とアンモニアの添加とを行い、ゴム固形分濃度が60.0重量%、全アルカリ分濃度が0.3重量% (アンモニア換算値) である脱蛋白天然ゴムラテックスを得た。

#### 30 【0049】比較例8および9

脂肪酸塩系アニオン界面活性剤として、炭素数が14であるラウリン酸アンモニウムのみを、表3に示す配合量で配合したほかは実施例1と同様に、蛋白質の分解処理と遠心分離処理とを行った。さらに、遠心分離処理後、実施例1と同様に、クリーム分の希釈とアンモニアの添加とを行い、ゴム固形分濃度が60.0重量%、全アルカリ分濃度が0.3重量% (アンモニア換算値) である脱蛋白天然ゴムラテックスを得た。

40 【0050】上記比較例1～9について、ラテックスのゴム固形分100重量部に対する各種界面活性剤の配合量と、遠心分離処理時におけるラテックスのゴム固形分濃度とを表3に示す。

#### 【0051】

【表3】

13			14						
比較例 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
〔脱蛋白処理時〕									
ラテックスの種類 <sup>*1</sup>	HA	HA	F	HA	HA	HA	HA	HA	HA
蛋白分解酵素の配合量 <sup>*2</sup>	0.07	—	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
界面活性剤の配合量 <sup>*3</sup>									
ラウリン酸アンモニウム	—	—	—	—	—	—	—	1.0	2.0
エマル E-70C aq.	—	—	—	2.0	—	—	0.6	—	—
エマルゲン 920 aq.	—	—	—	—	2.0	—	—	—	—
エマル 20T aq.	—	—	—	—	—	2.0	—	—	—
〔遠心分離処理時〕									
ゴム固形分濃度	10 %	30 %	10 %	10 %	10 %	10 %	10 %	10 %	10 %
〔クリーム分の調整後〕									
全固形分 (%)	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
全アルカリ分 (%)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

\*1: HA は HA ラテックスを示し、F はフィールドラテックスを示す。

\*2: ラテックス中のゴム固形分 100 重量部に対する配合量 (重量部) である。

\*3: 界面活性剤中の有効成分についての配合量であって、ラテックス中のゴム固形分 100 重量部に対する配合量 (重量部) である。

【0052】〔脱蛋白天然ゴムラテックスの物性評価〕  
上記実施例および比較例で得られた脱蛋白天然ゴムラテックスについて、ケイフッ化ソーダおよび亜鉛華を配合したときのゲル化時間の測定と、ケルダール法による窒素含有率の測定とを行った。さらに、上記実施例および比較例で得られた脱蛋白天然ゴムラテックスについて、下記の方法により、その安定性およびゲル化性の評価を行った。

【0053】(安定性)

(a) クラクソン試験機による機械的安定度を ISO 35 の規定に準じて測定した。

(b) 表4に示すダンロップ法フォームラバー配合処方に\*

\*従って配合し、起泡、ゲル化剤の添加を行い、ケイフッ化ソーダおよび亜鉛華の添加、型への注入、ゲル化までの工程を観察して、次の基準で安定性をチェックした。

5: 凝固物が全く生成せず、問題なし。

4: ゲル化後、少量の微小凝固物が観察された。

3: ゲル化剤注入時点で凝固物が生成した。

2: 起泡 (泡立て)、攪拌時に凝固物が生成した。

1: 配合、攪拌の段階で既に多量の凝固物が生成し、使用することができなかった。

【0054】

【表4】

	TSC(%)	固形分 (重量部)	全重量 (重量部)
実施例・比較例で得られた DPNR ラテックス	60	100	166.7
オレイン酸カリウム (緩凝固剤)	21	1.0	4.8
硫 黄 (加硫剤)	50	2.0	4.0
加硫促進剤 BZ	50	1.0	2.0
加硫促進剤 MZ	50	0.5	1.0
トリメンベース*	50	1.0	2.0
ケイフッ化ソーダ (緩凝固剤)	33.3	1.0	3.0
亜鉛華 (加硫促進剤)	50	4.0	8.0

\*: トリエチルトリメチレントリアミン (「トリメンベース」は、ユニロイヤル社製の商品名である。)

【0055】(ゲル化性)

(a) 試験管に入れておいた 10% の硝酸カルシウム水溶液にディップして、乾燥後、ラテックスを 30 秒間ディップした。さらに 100℃ で 1 時間乾燥させた後、生成したゴム膜 (フィルム) の厚みを測定した。

※ (b) 「安定性試験」の (b) と同じ方法でフォームラバーを成形し、ゲル化の状態をチェックした。

【0056】以上の結果を表5～7に示す。

【0057】

【表5】

15	16					
実施例 No.	1	2	3	4	5	6
ゲル化時間 (分)	11	14	16	15	17	12
窒素含有率 (N%)	0.032	0.028	0.026	0.028	0.026	0.030
〔安定性評価〕						
クラクソン安定度 (秒)	400	600	900	700	1000	450
フォームラバー製造工程						
評 点	5	5	5	5	5	5
〔ゲル化性〕						
フィルム厚み (mm)	0.6	0.6	0.55	0.6	0.55	0.6
フォームラバー製造工程						
ゲル化状態	良好	良好	良好	良好	良好	良好
発泡状態	均一	均一	均一	均一	均一	均一

【0058】

\* \* 【表6】

実施例 No.	7	8	9	10	11
ゲル化時間 (分)	5	23	16	18	19
窒素含有率 (N%)	0.032	0.032	0.048	0.040	0.085
〔安定性評価〕					
クラクソン安定度 (秒)	400	450	500	800	400
フォームラバー製造工程					
評 点	5	5	5	5	5
〔ゲル化性〕					
フィルム厚み (mm)	0.6	0.5	0.55	0.50	0.50
フォームラバー製造工程					
ゲル化状態	A*	B*	良好	良好	良好
発泡状態	均一	C*	均一	均一	均一

\*A: 実用上問題がないものの、ゲル化の進行がやや早かった。

\*B: 実用上問題がないものの、ゲル化の進行がやや遅かった。

\*C: ほぼ均一であるものの、若干、泡の崩壊が生じており、気泡構造もやや粗かった。

【0059】

※ ※ 【表7】

比較例 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ゲル化時間 (分)	0.5	1.0	2.0	55	>60	50	30	2	3
窒素含有率 (N%)	0.07	0.15	0.09	0.04	0.045	0.045	0.043	0.05	0.04
〔安定性評価〕									
クラクソン安定度 (秒)	30	60	45	500	400	450	250	200	300
フォームラバー製造工程									
評 点	1	2	1	5	5	5	3	3	4
〔ゲル化性〕									
フィルム厚み (mm)	0.6	0.6	0.6	0.3	0.1	0.35	0.4	0.55	0.60
フォームラバー製造工程									
ゲル化状態	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不可	不可
発泡状態	a*	a*	a*	b*	c*	b*	b*	a*	a*

\*a: 型注入前にゲル化が進行した。

\*b: ゲル化が遅すぎて、ゲル化前に泡が破壊した。

\*c: ゲル化が全く進行しなかった。

【0060】表5～7より明かなように、実施例1～11のラテックスでは、いずれもその窒素含有率が0.1重量%以下と低いことから、かかるラテックスを用いて得られたゴム製品については、蛋白質に起因するアレルギーが生じるおそれを十分に抑制することができた。また、実施例1～11のラテックスは、そのゲル化時間がいずれも5～25分の範囲に収まっており、とりわけ実施例1～6および9～11のラテックスでは10～20分の範囲に収まり、塩凝固法によるゴム製品を製造す★50

★る上で十分な凝固性を示していた。

【0061】さらに、クラクソン安定度の結果は十分に長い時間を示しており、フォームラバー製造工程で凝固物が発生するという問題が全く生じなかった。ゲル化性についてもいずれも良好で、十分な膜厚のゴム製品を製造することができた。なお、実施例7では、クリーム分調整後の全アルカリ分が0.1%と若干低いため、ゲル化時間が多少早くなる傾向があった。この場合、実用上の問題は生じないものの、例えばフォームラバーの製造

時においてゲル化剤を添加した後の工程時間（具体的には、型への注入までの時間）を短めに設定しなければならないという若干の制限が加わる。

【0062】また、実施例8では、クリーム分調整後の全アルカリ分が0.5%と若干高いため、ゲル化時間が多少遅くなる傾向があった。この場合、実用上の問題は生じないものの、例えばフォームラバーの気泡構造が若干粗くなる傾向が見られた。これに対し、比較例1および3では蛋白質の分解処理時に脂肪酸塩系のアニオン界面活性剤を配合していないために、比較例2ではさらに蛋白質分解処理自体を行っていないために、ゲル化時間が極めて短くなった。その結果、ラテックスの機械的安定性もゲル化性も、いずれも実用上不十分であった。

【0063】比較例4～6では、脂肪酸塩系のアニオン界面活性剤以外の界面活性剤を用いていることから、ラテックスが極めて安定になり過ぎてしまい、その結果、ゲル化時間が長くなりすぎるという問題が生じた。比較例7は界面活性剤の配合量が少ないため、ラテックスが安定になりすぎる問題は生じなかったものの、機械的安定性に欠けるという問題を改善することができなかった。なお、脂肪酸塩系のアニオン界面活性剤ではあるものの、その炭素数が13以下であるもののみを配合した比較例8および9では、脱蛋白の効果が十分ではあったものの、ゲル化時間を適切な時間に調節することができなかった。

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

**CLAIMS**

[Claim 1] Deprotein natural rubber latex characterized by the gelation time in the conditions which the protein in a latex is removed to 0.1 or less % of the weight with the nitrogen content to rubber solid content, and blended the sodium silicofluoride 1.5 weight section and the zinc white 3 weight section to the rubber solid content 100 weight section of the latex concerned being 5 - 25 minutes.

[Claim 2] Deprotein natural rubber latex according to claim 1 which deproteinizes by a proteolytic enzyme and a carbon number blending the fatty-acid salt system anionic surface active agent of 14-22 with natural rubber latex.

[Claim 3] Deprotein natural rubber latex according to claim 1 whose total alkali content in a latex is 0.2 - 0.4 % of the weight in an ammonia reduced property.

**DETAILED DESCRIPTION**

[0001]

[Field of the Invention] Salt freezing characteristic of this invention is good, and it is related with the deprotein natural rubber latex excellent in mechanical stability by which deprotein was carried out to altitude.

[0002]

[Description of the Prior Art] the strength of natural rubber of a coat with high elasticity with large elongation is good -- etc. -- it has the description and is used from industrial use articles, such as a tire for automobiles, a belt, and a binder, in the broad field which results in medical supplies, such as household articles, such as a glove, and a catheter, breast-feeding tools, a contraceptive, etc. Moreover, the foam rubber made from natural rubber latex is also used from household articles, such as a mattress, a bolster, a futon, and a cushion for chairs, in broad fields, such as backing of car supplies, such as a cushion for seats, or a carpet, and packing of a door.

[0003] As opposed to a part for the rubber which took out these natural rubber products by coagulation out of natural rubber latex A mastication, Operate combination of various compounding agents, shaping, vulcanization, etc., or various compounding agents are added to natural rubber latex. After this is applied or immersed, are manufactured by operating desiccation, vulcanization, etc., or in the case of foam rubber Foam formation of the various compounding agents is added and carried out to natural rubber latex, it is manufactured by passing through each process, such as coagulation (gelation) of a latex, shaping, vulcanization, and desiccation, further, and non-rubber components, such as protein with which all are contained in natural rubber latex, are contained.

[0004] However, since the class and content change with places of production, production stages, etc. of a latex, said protein becomes the cause of making quality, a vulcanization property, etc. of natural rubber producing dispersion, or becomes the cause of reducing electrical properties, such as mechanical characteristics, such as the creep property of natural rubber, and aging resistance, and insulation. Furthermore, when medical supplies, such as Surgical gloves which consist of natural rubber, various catheters, and a mask for anesthesia, are used, the example where the

dyspnea and the anaphylaxis Mr. symptoms (an angioedema, hives, collapse, cyanosis, etc.) that the protein in natural rubber is regarded as a cause arise is reported in recent years.

[0005] Therefore, removing to altitude the protein contained in natural rubber latex in recent years is called for, and the method of manufacturing the deproteinized natural rubber (latex) which disassembled and removed the protein in natural rubber latex in the JP,6-56902,A - said No. 56906 official report is proposed.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Generally the protein in natural rubber latex is adsorbed by the rubber particle, and since the strong negative charge is worn with the ammonia blended with natural rubber latex, it is thought that it has contributed to stabilization of the rubber particle in the inside of a latex. Therefore, the deprotein natural rubber latex which removed this protein to altitude became unstable, so, by conventional deprotein natural rubber latex, it is blending various surfactants and the stability of extent which is solidified and stabilized to mechanical stimulus, such as strong churning and friction, and may exist was given.

[0007] However, it became what has the very high stability of a latex by combination of a surfactant, for example, the foam rubber made of natural rubber, and when [ of a urine drainage catheter etc. ] a thick product was comparatively fabricated by the salt solidifying method, that coagulation of a latex cannot advance very easily, it became and there was a problem which will not arise at all. Then, protein is removed by altitude and natural rubber latex which a possibility that the allergy resulting from protein may occur is not only fully controlled, but has moderate salt freezing characteristic and the outstanding mechanical stability is desired.

[0008] The purpose of this invention is offering the deprotein natural rubber latex which deprotein's was carried out to altitude, and was excellent in salt freezing characteristic and mechanical stability.

[0009]

[The means for solving a technical problem and an effect of the invention] In order that this invention persons may solve the above-mentioned technical problem, as a result of repeating research wholeheartedly, by deproteinizing using a proteolytic enzyme and the anionic surface active agent of a fatty-acid salt system When it adjusts so that the gelation time when adjusting so that nitrogen content may become below the specified quantity, and carrying out specified quantity combination of sodium silicofluoride and the zinc white may become fixed within the limits It came to complete a header and this invention for the new fact that the latex which had good salt freezing characteristic and mechanical stability in altitude in addition to deprotein being made can be obtained.

[0010] That is, the deprotein natural rubber latex concerning this invention is characterized by the gelation time in the conditions which the protein in a latex is removed to 0.1 or less % of the weight with the nitrogen content to rubber solid content, and blended the sodium silicofluoride 1.5 weight section and the zinc white 3 weight section to the rubber solid content 100 weight section of the latex concerned being 5 - 25 minutes. According to the deprotein natural rubber latex of above-mentioned this invention, by removing the protein which causes sex allergy instancy even to fixed extent, high safety can be maintained and the freezing characteristic which was excellent when a natural rubber product was further fabricated directly from a latex by the salt solidifying method, and the stability in a forming cycle can be reconciled.



[0011] The deprotein natural rubber latex of above-mentioned this invention deproteinizes by a carbon number blending the fatty-acid salt system anionic surface active agent of 14-22 with a proteolytic enzyme at natural rubber latex. Moreover, as for the deprotein natural rubber latex of above-mentioned this invention, the total alkali content in a latex is characterized by being 0.2 - 0.4 % of the weight with an ammonia reduced property. In addition, time amount until it blends the sodium silicofluoride 1.5 weight section and the zinc white 3 weight section with the "gelation time" to the rubber solid content 100 weight section in natural rubber latex, and a latex gels and it loses a fluidity from immediately after combination in this invention is measured.

[0012] moreover, nitrogen content -- KERUDARU (N %) (Kjeldahl) -- it is the value calculated by law and is the index which shows the amount of the protein which remains in rubber solid content or a latex.

[0013]

[Embodiment of the Invention] The deprotein natural rubber latex of this invention washes and removes the protein as a part for non-rubber from natural rubber latex. As mentioned above (i) The protein in a latex is removed to 0.1 or less % of the weight with the nitrogen content to rubber solid content. and (ii) -- it is characterized by the gelation time in the conditions which blended the sodium silicofluoride 1.5 weight section and the zinc white 3 weight section to the rubber solid content 100 weight section of the latex concerned being 5 - 25 minutes.

[0014] Above (i) When extent of the deprotein attained by deproteinization is shown and this value exceeds 0.1 % of the weight to rubber solid content, the nitrogen content (N %) of a publication cannot remove a possibility that the allergy resulting from protein may occur, but also has the problem that the stability of a latex falls by putrefaction of protein etc. At the deprotein natural rubber latex of this invention, it is the above (i). While a possibility that the

immediate type allergy resulting from protein may occur is fully controlled and the safety to the body will become high since it is removed to 0.1 or less % of the weight with the nitrogen content to rubber solid content at altitude so that it may be shown, it is what has the high stability of a latex.

[0015] As for especially the above-mentioned nitrogen content (N %), it is desirable that it is 0.05 or less % of the weight also in the above-mentioned range, and it is more desirable that it is 0.02 or less % of the weight. In addition, even if it is natural rubber latex to which deproteinization was performed, it remains in the rubber, without removing the peptide molecule of the short chain by which it is placed between intermolecular association of the rubber component of low molecular weight. Although the peptide molecule of this short chain does not cause allergy, it will originate in this and about 0.02% of nitrogen content will remain unescapable. Therefore, if nitrogen content is removed to 0.02% or less, it can be judged that protein was removed completely.

[0016] On the other hand, when the gelation time of a publication blends the sodium silicofluoride 1.5 weight section and the zinc white 3 weight section with the above (ii) to the rubber solid content 100 weight section of a latex, it is time amount until a latex will lose a fluidity by gelation from immediately after combination, and if this time amount is in the range for 5 - 25 minutes, the freezing characteristic needed on manufacture of the salt coagulation product of a latex will be secured. Furthermore, the effectiveness which also raises the stability of a latex can be acquired by adjusting the gelation time to the above-mentioned range.

[0017] Therefore, according to the latex of this invention, when a nitrogen content (N %) satisfies the above-mentioned range, according to the synergistic effect of adjusting the gelation time to the above-mentioned range, it can raise the stability of a latex further and the fall of the

stability of a latex is not only prevented, but can satisfy sufficient stability and sufficient freezing characteristic to coincidence on the occasion of manufacture of the coagulation product by the salt from a latex. If the above-mentioned gelation time is less than the above-mentioned range, since time amount until it results in coagulation will become quick too much, Ayr is won, and it becomes impossible to become or for thickness to form a uniform coat that it is easy to generate a pinhole, in the dipping method in which make a coagulant adhere to a mold beforehand, dip into a latex, and a coat is made to form. moreover, foam a latex like [ at the time of manufacturing foam rubber ] -- a \*\*\*\*\* agent is blended, and by the approach of making it solidify, after filling up a die, since sufficient process time amount is not acquired, a latex will solidify, before filling up a mold. Furthermore, when the gelation time is less than the above-mentioned range, a latex becomes very unstable in a short time, and the problem of becoming easy to produce a congelation is also produced.

[0018] On the other hand, when the gelation time exceeds the above-mentioned range, advance of coagulation is too slow, or since coagulation will not advance, by the dipping method, coat thickness becomes thin and gel strength becomes weak. Since it will be crushed by the time it cannot maintain the bubble made to generate but makes it solidify, it becomes impossible moreover, to acquire desired detailed sponge structure or to fabricate the product itself by the approach of blending and fabricating a delayed coagulation agent.

[0019] As for especially the above-mentioned gelation time, it is desirable that it is 10 - 20 minutes also in the above-mentioned range, and it is more desirable that it is 12 - 18 minutes. In the deprotein natural rubber latex of this invention, although especially the content rate of rubber solid content is not limited, it is usually set up in 55 - 65% of the weight of the range. Moreover, when using the deprotein natural rubber latex of this invention for salt coagulation products, it is

desirable to save pH in the alkali field. in this case, the range where pH which can be set is desirable -- 9-12 -- it is 10.3-10.8 more preferably.

[0020] The [manufacture approach of deprotein natural rubber latex] The deprotein natural rubber latex of this invention is manufactured as follows, for example. First, decomposition processing of protein is performed by a carbon number's blending the fatty-acid salt system anionic surface active agent of 14-22 with a proteolytic enzyme, and leaving this 2 hours to about one week in a field latex or a high ammonia latex, and ripening it near a room temperature, preferably, 20-60 degrees C, to it. Subsequently, a latex is diluted suitably and centrifugal separation is performed that the rubber particles of a latex should be separated and collected.

[0021] In the manufacture approach of the above-mentioned deprotein natural rubber latex, it is desirable that a carbon number adjusts the loadings of the fatty-acid salt system anionic surface active agent of 14-22 so that it may become 0.1 - 20 weight section extent to the rubber solid content 100 weight section of a latex so that the loadings of a proteolytic enzyme may serve as 0.0001 - 20 weight section extent to the rubber solid content 100 weight section of a latex. In the manufacture approach of the above-mentioned deprotein natural rubber latex, the concentration after proteolysis processing may be replaced with centrifugal separation, and may be an approach using an ultrafiltration.

[0022] Moreover, proteinic disassembly can be replaced with the approach of using a proteolytic enzyme, and can adopt the following approaches. First, 20 - 30% of KOH or a NaOH water solution is mixed to natural rubber latex by the volume ratio of 9:1, a carbon number blends the fatty-acid salt system anionic surface active agent of 14-22 with it further, and this is ripened for two - ten days near a room temperature. Subsequently, it dilutes and concentration processing of centrifugal separation etc. refines.

[0023] [Raw material] etc.

(Natural rubber latex) The natural rubber latex used for manufacturing the deprotein natural rubber latex of this invention may be any of the field latex obtained as rubber sap, or ammonia preservation concentrated latex.

(Proteolytic enzyme) Well-known various enzymes can be conventionally used for the deproteoclastic enzyme used for deproteinization of natural rubber latex, and alkaline protease etc. is suitably used for it especially. Although the thing of the bacteria origin, the thing of the mold origin, and the thing of the yeast origin are mentioned as the origin of a protease, especially the thing of the bacteria origin is desirable. Furthermore, it is much more desirable to use "the Kao protease KAP [Kao Corp. make]" which also has the resistance over a surfactant.

[0024] (Loadings of a proteolytic enzyme) although the loadings of the proteolytic enzyme at the time of deproteinizing to natural rubber latex are what is determined with the activity of a proteolytic enzyme -- usually -- the rubber part 100 weight section in a latex -- receiving -- 0.0001 - 20 weight section -- it is preferably set as the range of 0.001 - 10 weight section. When the loadings of a proteolytic enzyme are less than the above-mentioned range, the effectiveness of deprotein becomes inadequate and there is a possibility that it may become impossible to fully remove a possibility that the immediate type allergy resulting from protein may occur.

[0025] On the contrary, even if it blends a proteolytic enzyme across the above-mentioned range, the effectiveness expected cannot be demonstrated, or there is a possibility that it may become impossible to acquire the effectiveness corresponding to cost.

(Fatty-acid salt system anionic surface active agent) The anionic surface active agent of the fatty-acid salt system whose carbon numbers are 14-22 is mentioned to the surfactant used for manufacturing the deprotein natural rubber latex of this invention.

[0026] The fatty acids which constitute the fatty-acid salt of the above-mentioned anion surface activity may be any of saturated fatty acid or unsaturated fatty acid, and may be any of the thing of the shape of the shape of a straight chain, the letter of branching, or Guerbet. Furthermore, the class of fatty acid is not limited to one sort, but may mix two or more sorts of fatty acids. The carbon numbers of a fatty acid are 14-22 as mentioned above. Specifically A myristic acid (C= 14), a palmitic acid (C= 16), stearic acid (C= 18), Arachin acid (C= 20), behenic acid (C= 22), etc. as an example of unsaturated fatty acid Oleic acid (C= 18), An elaidic acid (C= 18), a ricinoleic acid (C= 18), linolic acid (C= 18), a linolenic acid (C= 18), an arachidonic acid (C= 20), a cetoleic acid (C= 22), an erucic acid (C= 22), brassidic acid (C= 22), etc. are mentioned.

[0027] Among these fatty-acid salts, it is desirable especially to use oleate and the ricinoleate. This is because oleate or the ricinoleate acts also as a frothing agent of foam rubber, so the amount of the frothing agent used can be decreased. In addition, in addition to the fatty-acid salt system anionic surface active agent of 14-22, a carbon number may use [ the above-mentioned carbon number ] together 13 or less fatty-acid salt system anionic surface active agent further. Since especially the effectiveness that a carbon number raises the stability of a latex especially as for the lauric-acid salt of 12 is excellent, the balance of the mechanical stability of a latex and gelation nature can be further raised because a carbon number uses together with the thing of 14-22.

[0028] (Loadings of a fatty-acid salt system anionic surface active agent) the carbon number added by natural rubber latex -- the loadings of the fatty-acid salt system anionic surface active agent of 14-22 -- the rubber solid content 100 weight section in a latex -- receiving -- 0.1 - 20 weight section -- it is 5 - 10 weight section preferably. When a carbon number is [ the loadings of the fatty-acid salt system anionic surface active agent of 14-22 ] less than the above-mentioned

range, in not acquiring the mechanical stability of a latex, for example, manufacturing rubber goods by casting, before pouring into a mold, a possibility that gelation of a latex may advance is. Moreover, when a carbon number uses surfactants other than the fatty-acid salt system anionic surface active agent of 14-22, as a result of a latex's becoming stability too much extremely, a possibility that the problem that the gelation time becomes long too much may arise arises.

[0029] On the contrary, even if a carbon number blends the fatty-acid salt system anionic surface active agent of 14-22 across the above-mentioned range, the effectiveness expected cannot be demonstrated or there is a possibility that it may become impossible to acquire the effectiveness corresponding to cost.

[Other additives] After deproteinizing, conventionally well-known various additives, such as a vulcanizing agent, a vulcanization accelerator, a vulcanization promotion assistant, a retarder, a bulking agent, a plasticizer, a softener, and a reinforcing agent, can be blended with the deprotein natural rubber latex of this invention.

[0030] Moreover, ammonia etc. can be further blended with the latex after deproteinizing, and the total alkali content of a latex can be suitably adjusted to it. Adjustment of the gelation time can be made still easier by adjusting so that the total alkali content in a latex may become 0.2 - 0.4 % of the weight with an ammonia reduced property especially.

[Application of the deprotein natural rubber latex of this invention] It not only can use the deprotein natural rubber latex of this invention for fields, such as a glove, a contraceptive, a medical supply, and a rubber thread, but it can use it comparatively as the raw material of thick rubber goods, i.e., raw materials, such as foam rubber and a catheter.

[0031]

[Example] Next, although an example and the example of a comparison are given and this invention is explained, this invention is not limited to the following examples.

[Used component] The various components used in the example and the example of a comparison are as follows.

(Natural rubber latex) The natural rubber field latex of the high ammonia natural rubber latex made from -H&C [a trade name "Soctex" and 60 % of the weight of rubber solid content concentration] (henceforth "HA latex") or the product made from - Malaysia Felda [30 % of the weight of rubber solid content concentration] (henceforth a "field latex") [ natural rubber latex ] It used whether it was \*\*\*\*\*.

[0032] (Proteolytic enzyme) The alkaline protease [a trade name "the Kao protease KAP"] by Kao Corp. which has the resistance over a surfactant was used for the proteolytic enzyme.

(Fatty-acid salt system anionic surface active agent) a fatty-acid salt system anionic surface active agent - oleic acid potassium water solution [the carbon number 18 of a fatty acid, 21% of active principles, and the trade name "FR-14" by Kao Corp.] A castor oil (principal component: ricinoleic acid) potassium water solution [the carbon number 18 of the fatty acid of a principal component, 33% of active principles, and the trade name "FR-25" by Kao Corp.], or - lauric-acid ammonium water solution (the carbon number 12 of a fatty acid, 20% of active principles) \*\*\*\*\* -- or two or more sorts of such mixture was used.

[0033] In addition, the above-mentioned lauric-acid ammonium water solution mixes and prepares 18.4 % of the weight of lauric acids, 8.4 % of the weight of 28%-aqueous ammonia, and 73.2 % of the weight of ion exchange water.



In the examples 1-7 of a comparison (Other surfactants) As a surfactant - Polyoxyethylene which is a sulfate system anionic surface active agent (2) Lauryl ethereal sulfate sodium [70% of active principles and the trade name "EMARU E70C" by Kao Corp.] is diluted with ion exchange water. 100% of polyoxyethylene nonylphenyl ether [active principles which are the water solution and - nonionic surface active agent which finally adjusted the active principle to 10%, HLB15.5 and the trade name "emulgen 920" by Kao Corp. -- ] -- ion exchange water -- diluting - - Polyoxyethylene lauryl ethereal sulfate triethanolamine which is the water solution which finally prepared the active principle to 10%, or - sulfate system anionic surface active agent [40% of active principles and the trade name "EMARU 20T" by Kao Corp.]

It used whether it was \*\*\*\*\*.

[0034] [Manufacture of deprotein natural rubber latex]

To the example 1HA latex 166.7 weight section (rubber solid content 100 weight section), the proteolytic enzyme 0.07 weight section and the FR-14 (fatty-acid salt system anionic surface active agent whose carbon number is 18) 9.5 weight section (active principle 2.0 weight section) were blended, ion exchange water was added further, and the whole quantity was adjusted so that it might become the 333.3 weight sections.

[0035] In this way, decomposition processing of protein was performed by leaving the adjusted latex for 24 hours and ripening it at 30 degrees C. subsequently, after adding ion exchange water to the latex 333.3 weight section to which decomposition processing of protein was performed and adjusting the whole quantity at the 1000.0 weight section (rubber solid content concentration -- 10 % of the weight), this was supplied to the small disk type continuation centrifugal separator, and at-long-intervals alignment separation processing was performed by about 10000 rpm (gravitational acceleration 9000 [ about ] G) for 10 to 30 minutes.

[0036] While collecting parts for the obtained cream after centrifugal separation processing and diluting with ion exchange water, the deprotein natural rubber latex whose rubber solid content concentration is 60.0 % of the weight and whose total-alkali-content concentration is 0.3 % of the weight (ammonia reduced property) was obtained by adding ammonia.

The deprotein natural rubber latex whose rubber solid content concentration is 60.0 % of the weight and whose total-alkali-content concentration the fatty-acid salt system anionic surface active agent (lauric-acid ammonium) whose carbon number is 12 was used together with an example 2 and "FR-14" of 3 above so that the loadings might serve as a rate shown in Table 1, and also is 0.3 % of the weight (ammonia reduced property) like an example 1 was obtained.

[0037] The deprotein natural rubber latex whose rubber solid content concentration is 60.0 % of the weight and whose total-alkali-content concentration replaced with above "FR-14" as an example 4 fatty-acid salt system anionic surface active agent, and "FR-25" whose carbon number of the fatty acid of a principal component is 18 was used, and also is 0.3 % of the weight (ammonia reduced property) like an example 1 was obtained.

The deprotein natural rubber latex whose rubber solid content concentration is 60.0 % of the weight and whose total-alkali-content concentration the fatty-acid salt system anionic surface active agent (lauric-acid ammonium) whose carbon number is 12 was used together with an example 5 and "FR-25" of 6 above so that the loadings might serve as a rate shown in Table 1, and also is 0.3 % of the weight (ammonia reduced property) like an example 1 was obtained.

[0038] The deprotein natural rubber latex whose rubber solid content concentration it adjusted by example 7 cream at the time of addition of the ammonia after recovery so that total-alkali-content concentration might become 0.1 % of the weight, and also is 60.0 % of the weight like an example 1 was obtained.

The deprotein natural rubber latex whose rubber solid content concentration it adjusted by example 8 cream at the time of addition of the ammonia after recovery so that total-alkali-content concentration might become 0.5 % of the weight, and also is 60.0 % of the weight like an example 1 was obtained.

[0039] The proteolytic enzyme 0.07 weight section, the above-mentioned "FR-25" 9.5 weight section (active principle 2.0 weight section), and the lauric-acid ammonium 2.5 weight section (active principle 2.0 weight section) were blended to the example 9 natural-rubber-latex 333.3 weight section (rubber solid content 100 weight section). In this way, decomposition processing of protein was performed by leaving it for 24 hours and making it ripe at adjusted latex 30 degree C.

[0040] subsequently, after adding ion exchange water to the latex 345.4 weight section to which decomposition processing of protein was performed and adjusting the whole quantity at the 1000.0 weight section (rubber solid content concentration -- 10 % of the weight), centrifugal separation processing was performed like the example 1. Like the example 1 after centrifugal separation processing, dilution for a cream and addition of ammonia were performed and the deprotein natural rubber latex whose rubber solid content concentration is 60.0 % of the weight and whose total-alkali-content concentration is 0.3 % of the weight (ammonia reduced property) was obtained.

[0041] The deprotein natural rubber latex whose rubber solid content concentration is 60.0 % of the weight and whose total-alkali-content concentration the loadings of example 10 lauric-acid ammonium were made into the 5.0 weight sections (active principle 1.0 weight section), and also is 0.3 % of the weight (ammonia reduced property) like an example 7 was obtained.

Ion exchange water was added to the latex 345.4 weight section which performed decomposition processing of protein like example 11 example 7, after diluting so that the whole quantity may serve as the 500 weight sections (rubber solid content concentration becomes 20% like), like the example 1, dilution for centrifugal separation processing and a cream and addition of ammonia were performed, and the deprotein natural rubber latex whose rubber solid content concentration is 60.0 % of the weight and whose total-alkali-content concentration is 0.3 % of the weight (ammonia reduced property) was obtained.

[0042] About the above-mentioned examples 1-11, the loadings of the various surfactants to the rubber solid content 100 weight section of a latex and the rubber solid content concentration of the latex at the time of centrifugal separation processing are shown in Tables 1 and 2.

[0043]

[Table 1]

実施例 No.	1	2	3	4	5	6
〔脱蛋白処理時〕						
ラテックスの種類* <sup>1</sup>	HA	HA	HA	HA	HA	HA
蛋白分解酵素の配合量* <sup>2</sup>	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
界面活性剤の配合量* <sup>3</sup>						
FR-14	2.0	2.0	2.0	3.0	—	—
FR-25	—	—	—	—	2.0	2.0
ラウリン酸アンモニウム	—	0.5	1.0	—	0.5	1.0
〔遠心分離処理時〕						
ゴム固形分濃度	10 %	10 %	10 %	10 %	10 %	10 %
〔クリーム分の調整後〕						
全固形分 (%)	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
全アルカリ分 (%)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

\*1: HA は HA ラテックスを示し、F はフィールドラテックスを示す。

\*2: ラテックス中のゴム固形分 100 重量部に対する配合量（重量部）である。

\*3: 界面活性剤中の有効成分についての配合量であって、ラテックス中のゴム固形分 100 重量部に対する配合量（重量部）である。

[0044]

[Table 2]

実施例 No.	7	8	9	10	11
〔脱蛋白処理時〕					
ラテックスの種類* <sup>1</sup>	HA	HA	F	F	F
蛋白分解酵素の配合量* <sup>2</sup>	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
界面活性剤の配合量* <sup>3</sup>					
FR-14	2.0	2.0	—	—	—
FR-25	—	—	2.0	2.0	2.0
ラウリン酸アンモニウム	—	—	0.5	1.0	0.5
〔遠心分離処理時〕					
ゴム固形分濃度	10 %	10 %	10 %	10 %	20 %
〔クリーム分の調整後〕					
全固形分 (%)	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
全アルカリ分 (%)	0.1	0.5	0.3	0.3	0.3

\*1: HA は HA ラテックスを示し、F はフィールドラテックスを示す。

\*2: ラテックス中のゴム固形分 100 重量部に対する配合量 (重量部) である。

\*3: 界面活性剤中の有効成分についての配合量であって、ラテックス中のゴム固形分 100 重量部に対する配合量 (重量部) である。

[0045] Example of comparison 1 surfactant was not blended, and also decomposition processing and centrifugal separation processing of protein were performed like the example 1.

Furthermore, like the example 1 after centrifugal separation processing, dilution for a cream and addition of ammonia were performed and the deprotein natural rubber latex whose rubber solid content concentration is 60.0 % of the weight and whose total-alkali-content concentration is 0.3 % of the weight (ammonia reduced property) was obtained.

[0046] Centrifugal separation processing was presented as it is, without adding neither a proteolytic enzyme nor a surfactant, and performing aging actuation about the same HA latex as having used it in the example of comparison 2 example 1, without passing through decomposition processing of protein. The small disk type continuation centrifugal separator performed centrifugal separation processing by about 10000 rpm like the example 1 for 30

minutes after diluting so that the rubber solid content concentration of a latex may become 30 % of the weight.

[0047] While collecting parts for the obtained cream after centrifugal separation processing and diluting with ion exchange water, the deprotein natural rubber latex whose rubber solid content concentration is 60.0 % of the weight and whose total-alkali-content concentration is 0.3 % of the weight (ammonia reduced property) was obtained by adding ammonia.

Replaced with the example of comparison 3HA latex, and the field latex was used, and also decomposition processing and centrifugal separation processing of protein were performed like the example 1 of a comparison.

[0048] Furthermore, like the example 1 after centrifugal separation processing, dilution for a cream and addition of ammonia were performed and the deprotein natural rubber latex whose rubber solid content concentration is 60.0 % of the weight and whose total-alkali-content concentration is 0.3 % of the weight (ammonia reduced property) was obtained.

It replaced with the example 4 of a comparison - 7 fatty-acid salt system anionic surface active agent (said FR-14, FR-25, or lauric-acid ammonium), and said EMARU E-70C, emulgen 920, or EMARU 20T were blended with the loadings shown in Table 3, and also decomposition processing and centrifugal separation processing of protein were performed like the example 1. Furthermore, like the example 1 after centrifugal separation processing, dilution for a cream and addition of ammonia were performed and the deprotein natural rubber latex whose rubber solid content concentration is 60.0 % of the weight and whose total-alkali-content concentration is 0.3 % of the weight (ammonia reduced property) was obtained.

[0049] As the example 8 of a comparison, and a 9 fatty-acid salt system anionic surface active agent, the carbon number blended with the loadings which show only the lauric-acid ammonium

which is 14 in Table 3, and also decomposition processing and centrifugal separation processing of protein were performed like the example 1. Furthermore, like the example 1 after centrifugal separation processing, dilution for a cream and addition of ammonia were performed and the deprotein natural rubber latex whose rubber solid content concentration is 60.0 % of the weight and whose total-alkali-content concentration is 0.3 % of the weight (ammonia reduced property) was obtained.

[0050] About the above-mentioned examples 1-9 of a comparison, the loadings of the various surfactants to the rubber solid content 100 weight section of a latex and the rubber solid content concentration of the latex at the time of centrifugal separation processing are shown in Table 3.

[0051]

[Table 3]

比較例 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
〔脱蛋白処理時〕									
ラテックスの種類 <sup>*1</sup>	HA	HA	F	HA	HA	HA	HA	HA	HA
蛋白分解酵素の配合量 <sup>*2</sup>	0.07	—	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
界面活性剤の配合量 <sup>*3</sup>									
ラウリン酸アンモニウム	—	—	—	—	—	—	—	1.0	2.0
エマルール E-70C aq.	—	—	—	2.0	—	—	0.6	—	—
エマルゲン 920 aq.	—	—	—	—	2.0	—	—	—	—
エマルール 20T aq.	—	—	—	—	—	2.0	—	—	—
〔遠心分離処理時〕									
ゴム固形分濃度	10 %	30 %	10 %	10 %	10 %	10 %	10 %	10 %	10 %
〔クリーム分の調整後〕									
全固形分 (%)	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
全アルカリ分 (%)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

\*1: HA は HA ラテックスを示し、F はフィールドラテックスを示す。

\*2: ラテックス中のゴム固形分 100 重量部に対する配合量（重量部）である。

\*3: 界面活性剤中の有効成分についての配合量であって、ラテックス中のゴム固形分 100 重量部に対する配合量（重量部）である。

[0052] [Physical-properties evaluation of deprotein natural rubber latex] Measurement of the gelation time when blending sodium silicofluoride and a zinc white and measurement of the nitrogen content by the Kjeldahl method were performed about the deprotein natural rubber latex

obtained in the above-mentioned example and the example of a comparison. Furthermore, evaluation of the stability and gelation nature was performed by the following approach about the deprotein natural rubber latex obtained in the above-mentioned example and the example of a comparison.

[0053] (Stability)

(a) It is ISO about the mechanical stability by the klaxon horn testing machine. It measured according to the convention of 35.

(b) Dunlop who shows in Table 4 -- law -- it blended according to the foam rubber combination formula, addition of foam formation and a gelling agent was performed, addition of sodium silicofluoride and a zinc white, the impregnation to a mold, and the process to gelation were observed, and stability was checked on the following criteria.

5: With [ a congelation does not generate at all and ] no problem.

4: The little minute congelation was observed after gelation.

3: It is at the gelling agent impregnation time, and the congelation generated.

2: The congelation generated at the time of foam formation (foam) and churning.

1: In the phase of combination and stirring, a lot of congelations were able to generate and were not already able to use it.



[0054]

[Table 4]

	TSC(%)	固形分 (重量部)	全重量 (重量部)
実施例・比較例で得られた DPNR ラテックス	60	100	166.7
オレイン酸カリウム (緩凝固剤)	21	1.0	4.8
硫 黄 (加硫剤)	50	2.0	4.0
加硫促進剤 BZ	50	1.0	2.0
加硫促進剤 MZ	50	0.5	1.0
トリメンベース*	50	1.0	2.0
ケイフッ化ソーダ (緩凝固剤)	33.3	1.0	3.0
亜鉛華 (加硫促進剤)	50	4.0	8.0

\*: トリエチルトリメチレントリアミン (「トリメンベース」  
は、ユニロイヤル社製の商品名である。)

[0055] (Gelation nature)

(a) It dipped into 10% of calcium nitrate water solution put into the test tube, and the latex was dipped for 30 seconds after desiccation. After making it dry at 100 more degrees C for 1 hour, the thickness of the generated rubber membrane (film) was measured.

(b) (b) of a "soundness test" Foam rubber was fabricated by the same approach and the condition of gelation was checked.

[0056] The above result is shown in Tables 5-7.

[0057]

[Table 5]

実施例 No.	1	2	3	4	5	6
ゲル化時間 (分)	11	14	16	15	17	12
窒素含有率 (N%)	0.032	0.028	0.026	0.028	0.026	0.030
〔安定性評価〕						
クラクソン安定度 (秒)	400	600	900	700	1000	450
フォームラバー製造工程						
評 点	5	5	5	5	5	5
〔ゲル化性〕						
フィルム厚み (mm)	0.6	0.6	0.55	0.6	0.55	0.6
フォームラバー製造工程						
ゲル化状態	良好	良好	良好	良好	良好	良好
発泡状態	均一	均一	均一	均一	均一	均一

[0058]

[Table 6]

実施例 No.	7	8	9	10	11
ゲル化時間 (分)	5	23	16	18	19
窒素含有率 (N%)	0.032	0.032	0.048	0.040	0.085
〔安定性評価〕					
クラクソン安定度 (秒)	400	450	500	800	400
フォームラバー製造工程					
評 点	5	5	5	5	5
〔ゲル化性〕					
フィルム厚み (mm)	0.6	0.5	0.55	0.50	0.50
フォームラバー製造工程					
ゲル化状態	A*	B*	良好	良好	良好
発泡状態	均一	C*	均一	均一	均一

\*A: 実用上問題がないものの、ゲル化の進行がやや早かった。

\*B: 実用上問題がないものの、ゲル化の進行がやや遅かった。

\*C: ほぼ均一であるものの、若干、泡の崩壊が生じており、  
気泡構造もやや粗かった。

[0059]

[Table 7]

比較例 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ゲル化時間 (分)	0.5	1.0	2.0	55	> 60	50	30	2	3
窒素含有率 (N%)	0.07	0.15	0.09	0.04	0.045	0.045	0.043	0.05	0.04
〔安定性評価〕									
クラクソン安定度 (秒)	30	60	45	500	400	450	250	200	300
フォームラバー製造工程									
評 点	1	2	1	5	5	5	3	3	4
〔ゲル化性〕									
フィルム厚み (mm)	0.6	0.6	0.6	0.3	0.1	0.35	0.4	0.55	0.60
フォームラバー製造工程									
ゲル化状態	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不可	不可
発 泡 状 態	a*	a*	a*	b*	c*	b*	b*	a*	a*

\*a: 型注入前にゲル化が進行した。      \*b: ゲル化が遅すぎて、ゲル化前に泡が破壊した。  
\*c: ゲル化が全く進行しなかった。

[0060] In the latex of examples 1-11, a possibility that the allergy resulting from protein might arise was fully able to be controlled about the rubber goods from which all were obtained using this latex since the nitrogen content was as low as 0.1 or less % of the weight so that more clearly than Tables 5-7. Moreover, each of the gelation time was settled in the range for 5 - 25 minutes, and by examples 1-6 and the latex of 9-11, the latex of examples 1-11 was settled in the range for 10 - 20 minutes, and when manufacturing the rubber goods by the salt solidifying method, it especially showed sufficient freezing characteristic.

[0061] Furthermore, the result of klaxon horn constancy shows time amount long enough, and the problem that a congelation was generated in a foam rubber production process did not produce it at all. Each was good also about gelation nature and the rubber goods of sufficient thickness were able to be manufactured. In addition, in the example 7, since the total alkali content after cream part adjustment was as low as 0.1% a little, there was an inclination for the gelation time to become early somewhat. In this case, although a practical problem is not

produced, some limit that the process time amount (specifically time amount to the impregnation to a mold) after adding a gelling agent, for example at the time of manufacture of foam rubber must be set up shorter is added.

[0062] Moreover, in the example 8, since the total alkali content after cream part adjustment was as high as 0.5% a little, there was an inclination for the gelation time to become late somewhat. In this case, although the practical problem was not produced, the inclination for the cellular structure of foam rubber to become coarse a little, for example was seen. On the other hand, in the examples 1 and 3 of a comparison, since the anionic surface active agent of a fatty-acid salt system was not blended at the time of decomposition processing of protein, since the proteolysis processing itself was omitted further, by the example 2 of a comparison, the gelation time became very short. Consequently, each of mechanical stability of a latex and gelation nature was insufficient practically.

[0063] In the examples 4-6 of a comparison, since surfactants other than the anionic surface active agent of a fatty-acid salt system were used, the problem that a latex became stability too much extremely, consequently the gelation time became long too much arose. Since the example 7 of a comparison had few loadings of a surfactant, although the problem from which a latex becomes stability too much was not produced, the problem that mechanical stability is missing is not improvable. In addition, in the examples 8 and 9 of a comparison which blended only that the carbon number of whose is 13 or less although it was the anionic surface active agent of a fatty-acid salt system, although the effectiveness of deprotein was enough, the gelation time was not able to be adjusted to suitable time amount.